

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/003272 A1

(51) 国際特許分類 ⁷ :	D01F 6/74, D02G 3/48, D07B 5/06, D03D 15/00, E04C 5/07, B63H 9/06, F41H 1/02	特願2002-264464	2002 年 9 月 10 日 (10.09.2002)	JP
		特願2002-264463	2002 年 9 月 10 日 (10.09.2002)	JP
		特願 2002-307544		
(21) 国際出願番号:	PCT/JP2003/008066		2002 年 10 月 22 日 (22.10.2002)	JP
		特願 2002-314710		
(22) 国際出願日:	2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003)		2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002)	JP
		特願 2002-314708		
(25) 国際出願の言語:	日本語		2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002)	JP
		特願 2002-314706		
(26) 国際公開の言語:	日本語		2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002)	JP
		特願 2002-314707		
			2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002)	JP
(30) 優先権データ:		特願 2002-314709		
特願2002-186418	2002 年 6 月 26 日 (26.06.2002)	JP	2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002)	JP
特願2002-238458	2002 年 8 月 19 日 (19.08.2002)	JP	特願2002-319829	2002 年 11 月 1 日 (01.11.2002)
特願2002-239698	2002 年 8 月 20 日 (20.08.2002)	JP	(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡	
特願2002-264465	2002 年 9 月 10 日 (10.09.2002)	JP	績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)	

[続表有]

(54) Title: POLYBENZAZOLE FIBER AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ポリベンザゾール繊維及びその利用

(57) Abstract: A polybenzazole fiber, staple fiber, spun yarn or woven or knit fabric, comprising an organic pigment contained in the fiber, the organic pigment being one having -N= and/or NH- in its molecular structure, such as any of perinone and/or perylenes, phthalocyanines, quinacridones and dioxazines, the organic pigment being highly thermally stable one whose thermal decomposition temperature is 200°C or higher, the organic pigment being soluble in a mineral acid, which polybenzazole fiber, staple fiber, spun yarn or woven or knit fabric exhibits a strength retention, measured after exposure to xenon radiation for 100 hr, of 50% or higher and a tensile strength retention, measured after exposure in an atmosphere of 80°C and 80% relative humidity for 700 hr, of 85% or higher. The polybenzazole fiber, staple fiber, spun yarn or woven or knit fabric can find application in a code for rubber reinforcement, a sheet or rod for cement/concrete reinforcement, a composite material, a sail cloth, a rope and a bullet and knife proof vest.

(57) 要約:

ペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、ジオキサジン類、等の分子構造中に -N= 及び／又は NH- 基を有する熱分解温度が 200℃ 以上の高耐熱性であり鉱酸に溶解する有機顔料繊維中に含んでいる、キセノン光 100 時間暴露後の強度保持率が 50% 以上あり、温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 85% 以上あるポリベンザゾール繊維、短繊維、紡績糸及び織編物。これらはゴム補強用コード、セメント・コンクリート補強用シート及びロッド、複合材料、セールクロス、ロープ、防弾防刃チョッキに利用できる。



[JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目
2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 阿部 幸浩
(ABE, Yukihiro) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市
堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所
内 Shiga (JP). 松岡 豪 (MATSUOKA, Go) [JP/JP]; 〒
520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東洋
紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 霧山 晃平
(KIRIYAMA, Kohei) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津
市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究
所内 Shiga (JP). 村瀬 浩貴 (MURASE, Hiroki) [JP/JP];
〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東
洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 中村 宗敦
(NAKAMURA, Muneatsu) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県
大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合
研究所内 Shiga (JP). 野村 幸弘 (NOMURA, Yukihiro)
[JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番
1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 江口
弘則 (EGUCHI, Hironori) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府
大阪市 北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会
社 本社内 Osaka (JP). 奥山 幸成 (OKUYAMA, Yukinari)
[JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁
目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 Osaka (JP). 黒

木 忠雄 (KUROKI, Tadao) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府
大阪市 北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会
社 本社内 Osaka (JP). 一柳 隆治 (ICHIRYU, Takaharu)
[JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目
2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 Osaka (JP). 館盛
寛 (TACHIMORI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県
大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合
研究所内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, ID, IL, IN, KR, MX,
NO, NZ, PH, PL, RU, SG, US, VN, ZA.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリベンザゾール繊維及びその利用

技 術 分 野

本発明は、高温かつ高湿度下に暴露されたときに優れた耐久性を有するポリベンザゾール繊維、及びかかる繊維を用いた用途に関するものである。

背 景 技 術

高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られている。

通常、ポリベンザゾール繊維は、上記ポリマーやコポリマーと酸溶媒を含むドープを紡糸口金より押し出した後、凝固性流体（水、または水と無機酸の混合液）中に浸漬して凝固させ、さらに水洗浴中で徹底的に洗浄し大部分の溶媒を除去した後、水酸化ナトリウム等の無機塩基の水溶液槽を通り、糸中に抽出されずに残っている酸を中和した後、乾燥することによって得られる。

この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は上記に記載した通り、強度などの力学特性に優れ、かつ耐熱性も高いため、種々の用途に使用されているが、近年、さらに性能の向上が望まれており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維が強く望まれている。

また、この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は強度などの力学特性に優れ、かつ耐熱性も高いため、鉄鋼、窯業、

非鉄金属分野などの製造工程において、高温製品にキズを入れることなく支持するための耐熱クッション材料として使用されている。耐熱クッション材料として使用される場合、加工成形直後の高温製品の温度は350℃以上で使われるケースが多く、また使用時、蓄熱したフェルト材料に水をかけて冷却させながら使用する場合もあるため、近年、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなるフェルト材料が強く望まれている。

また、この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は強度、弾性率などの力学特性に優れるため、防護材料、防護衣料および産業用資材を構成する繊維構造物としても使用されていることは前述した通りであるが、さらなる性能の向上が期待されており、特に、高温高湿度下および光照射下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなる織編物が強く望まれていた。

また、高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られている。従来、タイヤ、ホースおよびベルト等のゴム補強材として使用される繊維に関してはナイロン繊維、ポリエステル繊維、ガラス繊維およびスチール繊維が中心であったが、近年高強度、高弾性率を有する、ケブラーに代表される芳香族ポリアミド繊維が、各種ゴム補強材として用いられている。この芳香族ポリアミド繊維と比較してもはるかに高い強度・弾性率を有し、また、耐熱性、寸法安定性にも優れるポリベンザゾール繊維は、ゴム補強材として注目されている。ゴム資材分野で従来の有機繊維では性能的に不十分であった、より高強度、高耐熱性が要求される用途での補強用繊維として使用が検討されている。こ

の様にして製造されるポリベンザゾール繊維は強度、弾性率などの力学特性に優れるため、ゴム補強用繊維としても使用されていることは前述した通りであるが、特に、そのゴム補強体に動的疲労が掛かる場合、ゴム中が高温かつ高湿度の環境となる場合に強度を十分に維持することができるゴム補強用のポリベンザゾール繊維が強く望まれていた。

また、高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られている。従来セメント・コンクリート補強材料としては、スチールが使用されてきたが、最近ではガラス繊維、炭素繊維あるいはアラミド繊維を用いたものが開発、実用化されている。しかし、炭素繊維は力学性能的には非常に優れるものの、導電性があるため送電線の近くでは使用できないという問題点があった。一方アラミド繊維は比較的良好な性能を示すが、その弾性率が炭素繊維よりも低いために補強効果が小さい。ポリベンザゾール繊維からなるセメント・コンクリート補強シートは、アラミド繊維、炭素繊維を凌ぐ補強効果を示し、次世代の製品として期待されている。この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は強度、弾性率などの力学特性に優れるため、セメント・コンクリート補強シートとしても使用されていることは前述した通りであるが、耐光性を含めさらなる性能の向上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるセメント・コンクリート補強用のポリベンザゾール繊維製シートが強く望まれていた。

また、従来、ロッド状のセメント・コンクリート補強材料としては、鉄筋が補強筋として使用されてきたが、最近ではアラミド繊維を用いたものが開発され、実用化されている。アラミド繊維製のロッドは非磁性、非導電性であることが大きな特徴



で、鉄筋が使えないセメント・コンクリート構造物の補強筋として使用されている。同様に非磁性、非導電性であるポリベンザゾール繊維からなるロッドは、アラミド繊維を凌ぐ補強効果を示し、次世代の製品として期待されている。この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、セメント・コンクリート補強材料としても使用されていることは前述した通りであるが、さらなる性能の向上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるセメント・コンクリート補強用のポリベンザゾール繊維製ロッドが強く望まれていた。

また、この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、防護材料、防護衣料および産業用資材を構成する繊維構造物としても使用されていることは前述した通りであるが、さらなる性能の向上が期待されており、特に、高温高湿度下および光照射下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなる紡績糸が強く望まれていた。

また、従来、繊維強化複合材料としては、ガラス繊維が使用されてきたが、高強度化、軽量化を目的に最近では炭素繊維あるいはアラミド繊維を用いたものが開発、実用化されている。しかし、炭素繊維は力学性能的には非常に優れるものの、衝撃性が悪く、脆いという問題点があった。一方アラミド繊維は、耐衝撃性は比較的良好な性能を示すが、その弾性率が炭素繊維よりも低いために補強効果が小さい。ポリベンザゾール繊維からなる複合材料は、耐衝撃性、弾性率共にすぐれ、炭素繊維を凌ぐ補強効果を示し、次世代の製品として期待されている。

この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は上記に記載した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、繊維

強化複合材料としても使用されていることは前述した通りであるが、耐光性を含めさらなる性能の向上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができる耐久性に優れたポリベンザゾール繊維からなる複合材料が強く望まれていた。

また、高強度、高弾性率を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られており、その繊維を含むセールクロスも広く使用されている。特にヨットレースで使用されるヨットセールには、設計された形状が風を受けても変化しないように高い引っ張り抵抗度や引っ張り強度が求められる。そのために、近年では、高強度・高弾性率繊維からなる織物やスクリムを2枚のポリエステルに代表されるようなフィルム間に挟み込みラミネート成型したセールクロスが主流となっており、例えば米国特許 5001003 号や米国特許 5403641 号に開示されている。また米国特許 5097784 号に開示されているように、ヨットセールの3次元一体成型により製造する方法も開発されており、本特許で言うセールクロスとは、そのような3次元一体成型品を含む。従来それらの技術を使った製品には、パラアラミド繊維や炭素繊維が使用されていた。炭素繊維はパラアラミド繊維と比較して引っ張り弾性率が高くヨットセールの性能向上が期待されるが、一方で、折り曲げに弱く疲労性に劣るという問題があった。そのためポリベンザゾール繊維を含むヨットセールが開発され、すでに世界各国のヨットレースで好成績を収めている。しかし、ポリベンザゾール繊維を含むヨットセールは、その初期性能は非常に高いが、太陽光により強度が低下するために、例えば世界一周レースのような長時間にわたるヨットレースでは、レースの途中でヨットセールが破断するなどの問題があった。またそのよう



な長期のレースでは、ヨット内に数種類のヨットセールを積み込むことが多く、高温多湿の環境に曝される。ポリベンザソール繊維は、高温かつ高湿度下では強度が低下する傾向があるため、その意味での耐久性の向上も望まれている。

また、ポリベンザソール繊維は上記に記載した通り、強度などの力学特性に優れ、かつ耐熱性も高いため、ヨットロープをはじめとする強度や耐摩耗性が必要とされるロープ用途に広く用いられてきた。しかし、ポリベンザソール繊維は非常に高度に配向した分子鎖構造のためにロープ製造工程における機械的ダメージを受けやすい。そのため得られたロープは、特に高温かつ高湿度下における長期耐久性が、ポリベンザソール繊維自体の有する性能よりも劣ることが問題になっていた。

また、高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサソールもしくはポリベンゾチアソールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザソール繊維が知られている。従来防刃チョッキにはアラミド繊維が使用されてきたが、最近では高強度ポリエチレン繊維を用いたものが開発、実用化されている。しかし、アラミド繊維を用いた防刃チョッキは要求される防護性能を発現するためには多くの繊維が必要となり、そのため重量が重く、厚みが厚くなるため、着心地が悪いことから常時着用されなかった。一方、高強度ポリエチレン繊維を用いた防刃チョッキは重量の低減はなされたが、比重が小さいため厚みの低減には至らなかった。ポリベンザソール繊維からなる防刃チョッキは、アラミド繊維、高強度ポリエチレン繊維を凌ぐ防護性能を示し、軽量でかつ肉厚の薄い次世代の防刃チョッキとして期待されている。しかし、ポリベンザソール繊維は上記に記載した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、防刃チョッキとしても使用されていることは前述した通りであるが、耐光性を含めさらなる性能の向上が期待され

ており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザソール繊維からなる製防刃チョッキが強く望まれていた。

また、従来防弾チョッキにはアラミド繊維が使用されてきたが、最近では高強度ポリエチレン繊維を用いたものが開発、実用化されている。しかし、アラミド繊維を用いた防弾チョッキは要求される防護性能を発現するためには多くの繊維が必要となり、そのため重量が重く、厚みが厚くなるため、着心地が悪いことから常時着用されなかった。一方、高強度ポリエチレン繊維を用いた防弾チョッキは重量の低減はなされたが、比重が小さいため厚みの低減には至らなかった。ポリベンザソール繊維からなる防弾チョッキは、アラミド繊維、高強度ポリエチレン繊維を凌ぐ防護性能を示し、軽量でかつ肉厚の薄い次世代の防弾チョッキとして期待されている。しかし、ポリベンザソール繊維は上記に記載した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、防弾チョッキとしても使用されていることは前述した通りであるが、耐光性を含めさらなる性能の向上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザソール繊維からなる製防弾チョッキが強く望まれていた。

そこで、本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいポリベンザソール繊維及びかかる繊維を用い各種用途を提供することである。

発 明 の 開 示

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 85% 以上あること特徴とするポリベンザゾール繊維。
2. キセノン光 100 時間暴露後の強度保持率が 50% 以上あること特徴とする上記第 1 記載のポリベンザゾール繊維。
3. 熱分解温度が 200℃ 以上の高耐熱性であり鉍酸に溶解する有機顔料を繊維中に含んでいることを特徴とする上記第 1 記載のポリベンザゾール繊維。
4. 繊維中に含有される有機顔料がその分子構造中に $-N=$ 及び $/$ 又は $NH-$ 基を有することを特徴とする上記第 1 記載のポリベンザゾール繊維。
5. 繊維中に含有される有機顔料がペリノン及び $/$ 又はペリレン類であることを特徴とする上記第 1 記載のポリベンザゾール繊維。
6. 繊維中に含有される有機顔料がフタロシアニン類であることを特徴とする上記第 1 記載のポリベンザゾール繊維。
7. 繊維中に含有される有機顔料がキナクリドン類であることを特徴とする上記第 1 記載のポリベンザゾール繊維。
8. 繊維中に含有される有機顔料がジオキサジン類であることを特徴とする上記第 1 記載のポリベンザゾール繊維。
9. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 85% 以上であることを特徴とするポリベンザゾール短繊維。
10. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 70% 以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする紡績糸。
11. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 70% 以上の、撚糸されたポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするゴム補強用コード。

12. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 75% 以上であることを特徴とするセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。
13. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 75% 以上であることを特徴とするセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製ロッド。
14. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 75% 以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする複合材料。
15. ポリベンザゾール繊維を含み、温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の、ポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の引張強度保持率が 80% 以上あること特徴とする耐久性に優れるセールクロス。
16. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 85% 以上のポリベンザゾール繊維からなること特徴とする高強度繊維ロープ。
17. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 75% 以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする防刃チョッキ。
18. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 75% 以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする防弾チョッキ。

以下、本発明を詳述する。 本発明における熱分解温度が 200℃ 以上の高耐熱性を有し鉍酸に溶解する有機顔料として不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、染色レーキ、イソインドリノン類、イソインドリン類、ジオキサジン類、ペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類等が挙げ

られる。その中でも分子内に $-N=$ 及び $/$ 又は $NH-$ 基を有するものが好ましく、より好ましくはジオキサジン類、ペリノン及び $/$ 又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類である。

ペリノン及び $/$ 又はペリレン類としては、ビスベンズイミダゾ [2, 1-b : 2', 1' - i] ベンゾ [1 m n] [3, 8] フェナントロリン-8, 17-ジオン、ビスベンズイミダゾ [2, 1-b : 1', 2' - j] ベンゾ [1 m n] [3, 8] フェナントロリン-6, 9-ジオン、2, 9-ビス (p-メトキシベンジル) アントラ [2, 1, 9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2 H, 9 H) -テトロン、2, 9-ビス (p-エトキシベンジル) アントラ [2, 1, 9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2 H, 9 H) -テトロン、2, 9-ビス (3, 5-ジメチルベンジル) アントラ [2, 1, 9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2 H, 9 H) -テトロン、2, 9-ビス (p-メトキシフェニル) アントラ [2, 1, 9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2 H, 9 H) -テトロン、2, 9-ビス (p-エトキシフェニル) アントラ [2, 1, 9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2 H, 9 H) -テトロン、2, 9-ビス (3, 5-ジメチルフェニル) アントラ [2, 1, 9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2 H, 9 H) -テトロン、2, 9-ジメチルアントラ [2, 1, 9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2 H, 9 H) -テトロン、2, 9-ビス (4-フェニルアゾフェニル) アントラ [2, 1, 9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-

1, 3, 8, 10 (2H, 9H) - テトロン、8, 16 - ピラ
ンスレンジオン等があげられる。

これらのペリノン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用
もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01% ~
20%、好ましくは0.1% ~ 10%である。

フタロシアニン類としては、フタロシアニン骨格を有してい
ればその中心に配位する金属の有無および原子種は問わない。
これらの化合物の具体例としては、29H, 31H - フタロシ
アニネート (2-) - N29, N30, N31, N32 銅、2
9H, 31H - フタロシアニネート (2-) - N29, N30,
N31, N32 鉄、29H, 31H - フタロシアニネート - N
29, N30, N31, N32 コバルト、29H, 31H - フ
タロシアニネート (2-) - N29, N30, N31, N32
銅、オキソ (29H, 31H - フタロシアニネート (2-) -
N29, N30, N31, N32), (SP-5-12) チタニ
ウム等があげられる。また、これらのフタロシアニン骨格が1
個以上のハロゲン原子、メチル基、メトキシ基等の置換基を有
していてもよい。

これらのフタロシアニン類の1つまたは2つ以上の化合物
の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.0
1% ~ 20%、好ましくは0.1% ~ 10%である。

キナクリドン類としては、5, 12 - ジヒドロ - 2, 9 - ジ
メチルキノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン、5,
12 - ジヒドロキノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジ
オン、5, 12 - ジヒドロ - 2, 9 - ジクロロキノ [2, 3 -
b] アクリジン - 7, 14 - ジオン、5, 12 - ジヒドロ - 2,
9 - ジブromoキノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオ
ン等があげられる。

これらのキナクリドン類の1つまたは2つ以上の化合物の

併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%～20%、好ましくは0.1%～10%である。

ジオキサジン類としては9, 19-ジクロロ-5, 15-ジエチル-5, 15-ジヒドロジインドロ[2, 3-c:2', 3'-n]トリフェノジオキサジン、8, 18-ジクロロ-5, 15-ジエチル-5, 15-ジヒドロジインドロ[3, 2-b:3', 2'-m]トリフェノジオキサジン等が挙げられる。これらのジオキサジン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%～20%、好ましくは0.1%～10%である。

また、ペリレン類、ペリノン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、およびジオキサジン類の2つまたは3つ以上の化合物の併用も可能である。

勿論本発明技術内容はこれらに限定されるものではない。

本発明におけるポリベンザゾール繊維とは、ポリベンザゾールポリマーよりなる繊維をいい、ポリベンザゾール(PBZ)とは、ポリベンゾオキサゾール(PBO)、ポリベンゾチアゾール(PBT)、またはポリベンズイミダゾール(PBI)から選ばれる1種以上のポリマーをいう。本発明においてPBOは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーをいい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要は無い。さらにPBOは、ポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、PBTやPBIにも適用される。また、PBO、PBT及び、またはPBIの混合物、PBO、PBT及びPBIのブロックもしくはランダムコポリマー等のような二つまたはそれ以上のポリベンザゾールポリマーの混合物、コポリマー、ブロックポリマーも含まれる。好ましくは、ポリベンザゾールは、鉱酸中、特定濃度で

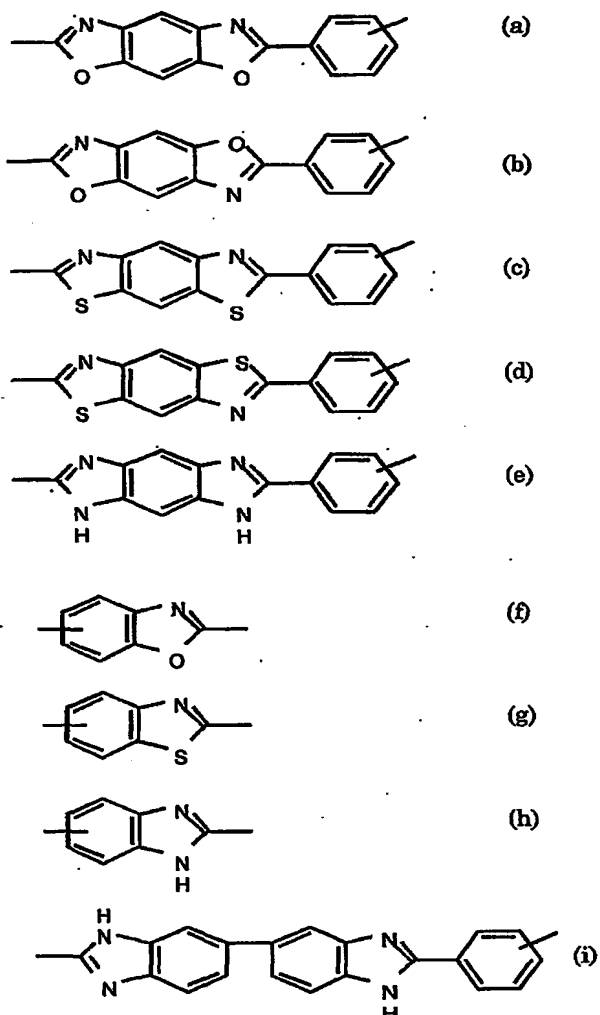
液晶を形成するライオトロピック液晶ポリマーである。

P B Z ポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。当該ポリマーは構造式 (a) ~ (i) に記載されているモノマー単位から成る。

ポリベンザゾール繊維は、ポリベンザゾールポリマーの溶液 (P B Z ポリマードープ) より製造されるが、当該ドープを調製するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の鉱酸が挙げられる。好適な非酸化性鉱酸の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸および高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。その中でもポリリン酸及びメタンスルホン酸が、最も好ましくはポリリン酸である。

ドープ中のポリマー濃度は、1 ~ 30 %、好ましくは1 ~ 20 %である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20重量%を越えることはない。

本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドープは公知の方法で合成される。例えば Wolfe らの米国特許第 4,533,693 号明細書 (1985.8.6)、Sybert らの米国特許第 4,772,678 号明細書 (1988.9.22)、Harris の米国特許第 4,847,350 号明細書 (1989.7.11) または Gregory らの米国特許第 5,089,591 号明細書 (1992.2.18) に記載されている。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気で高速攪拌及び高剪断条件のもと約 60℃ から 230℃ までの間で段階的または一定昇温速度で温度を上げることで反応させられる。



このようにして得られるドーブを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第 5,034,250 号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドーブは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去すること無く、かつ、ドーブと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。

紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーを溶解している鉱酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に繊維またはフィラメントを接触させ、ドープから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉱酸濃度が8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

さらに、必要に応じて押し込み方式のクリンパー等により撓縮が付与される。その後、例えば一對の対面するローターに形成したスリット間に切断刃を放射状に設置したロータリーカッターを用いることで定長に切断することにより短繊維が得られる。繊維長については特に制限はされないが、100mm～0.05mmが好ましく、さらに好ましくは70mm～0.5mmである。

このようにして得られたポリベンザゾール短繊維は、温度80℃相対湿度80%雰囲気下といった高温高湿の環境下でも700時間暴露した後の引張強度保持率が85%以上、好ましくは90%といった耐久性に優れたものとなる。また得られた繊維の破断強度は1GPa以上、好ましくは2.75GPa以上、更に好ましくは4.10GPa以上といった優れた強度のものとなる。

得られたポリベンザゾール短繊維は広範にわたる用途に使用され、用途によっては例えば紡績加工、フェルト加工等の様々な加工が施されたのちに、ケーブル、ロープ等の緊張材、

手袋等の耐切創用部材、消防服、耐熱フェルト、プラント用ガasket、耐熱織物、各種シーリング、耐熱クッション、フィルター、等の耐熱耐炎部材、アバンスベルト、クラッチファースリング等の耐摩擦材、各種建築材料用補強剤及びその他ライダーズーツ、スピーカーコーン等広範にわたる用途に使用されるが、これらに限定されない。

また、このようにして得られたポリベンザゾール繊維からなる紡績糸は、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が70%以上、好ましくは75%以上といった耐久性に優れたものとなる。さらに、得られたポリベンザゾール繊維からなる紡績糸を用いることで、耐久性に優れる防護材料、防護衣料、および産業用資材を構成する繊維構造物を得ることが可能となる。

本発明の対象となる紡績糸は他の繊維とブレンドした複合紡績糸も本発明の範囲である。他の繊維とは、天然繊維、有機繊維、金属繊維、無機繊維、鉱物繊維等である。さらに、ブレンド方法について特に限定されるものではなく、一般的な混打綿混紡や、芯鞘構造を有するものでもよい。

このようにして得られたポリベンザゾール繊維は通常の撚縮工程および切断工程が施されてポリベンザゾール繊維の短繊維に加工され、さらに通常のフェルト製造方法を経てフェルト材料に加工される。

フェルトの製造方法としては、公知の不織布の製造法が適用可能であり、短繊維からウェブを形成し、ニードルパンチ法、ステッチボンド法、ウォーターパンチ法などにより成形する方法、バインダーを使用する方法などが採用可能である。また、長繊維からのスパンボンド法なども採用可能である。

本発明のフェルト材料は異種の繊維を混合することが可能で、耐熱性の要求が高くなるほどポリベンザゾール繊維の混合



率を上げることが有効である。ポリベンザゾール繊維の重量分率は、好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。50%未満ではポリベンザゾール繊維の優れた耐熱性、耐磨耗性が十分に発揮されない恐れがある。混合方法としては、均一に混合したものをフェルトにするか、あるいはポリベンザゾール繊維と混合する繊維を別々にフェルトとした後、これらを2層以上に積層するかフェルトとして成型可能であればいかなる方法でも良い。

このようにして得られたフェルト材料は、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいポリベンザゾール繊維から構成されているため、高温かつ高湿度下に暴露されても強度を十分に維持することができ、その結果、高湿度下での耐磨耗性が向上し、耐熱クッション材料の寿命を向上させることが可能となる。

このようにして得られたポリベンザゾール繊維からなる織編物は、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が70%以上、好ましくは75%以上といった耐久性に優れたものとなる。さらに、得られたポリベンザゾール繊維からなる織編物を用いることで、耐久性に優れた防護材料、防護衣料、および産業用資材を構成する繊維材料を得ることが可能となる。

本発明の対象となる織編物とは、他の繊維と組み合わせた複合織編物も本発明の範囲である。他の繊維とは、天然繊維、有機繊維、金属繊維、無機繊維、鉱物繊維等である。さらに、組み合わせ方法について特に限定されるものではなく、織物においては交織や二重織やリップストップ等、編物については交編や二重編でさらに丸編、横編、経編、ラッセル編等が可能である。また、織編物を構成する繊維束についても、特に限定されるものではなく、モノフィラメント、マルチフィラメント、撚

糸、合撚糸、カバリング糸、紡績糸、牽切紡績糸、芯鞘構造糸、組紐等を使用することができる。

また、本発明に係わる該ポリベンザゾール繊維は耐疲労性を改善する観点からリング撚糸機などを用いて片撚りもしくは双糸撚りを与えられる。撚り係数は350～2000であれば良い。

尚、撚り係数 $K = Tw \times (Den / \rho)^{1/2}$

Tw : 撚り数 $[T / 10 \text{ cm}]$ 、 Den : トータルデニール ρ : 繊維密度 $[g / \text{cm}^3]$

ゴムとの接着性を改善すべく、上記ポリベンザゾール繊維表面にコロナ処理やプラズマ処理等を施しても良い。また繊維表面或はコロナ処理等を施した繊維表面と反応可能な化合物をポリベンザゾール繊維に付与しても良い。更にゴムとの接着性を向上させるため、ディップ処理を施されてもよい。当該処理液としては、(A) エポキシ樹脂の水分散液、(B) ブロックドイソシアネートの水分散液、(C) ゴムラテックスの水分散液、(D) レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂-ゴムラテックス(RFL) 混合液、の組み合わせもしくは単独で、一段または二段以上の多段処理により施される場合が一般的であるが、その他の処方であってもよい。

また、本発明に係わるセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シートは、重量が $100 \text{ g} / \text{m}^2$ から $1500 \text{ g} / \text{m}^2$ であり、シートの少なくとも一方向がポリベンザゾール繊維から成るものである。重量が $100 \text{ g} / \text{m}^2$ より小さいと、必要な強度が得られず積層する枚数を増やす必要があり効率的ではない。また重量が $1500 \text{ g} / \text{m}^2$ よりも大きいと、接着に使用する樹脂のシートへの含浸性が良くなく、セメント・コンクリートとの接着が問題になることがある。繊維シートとは具体的には、各種組織の織物、編物、不織布、ネット、

繊維交点を接着剤で固定したネット状シート、繊維をフィルムラミネートしたものなどがある。繊維シートの強度は、少なくとも 50 kg/cm 、好ましくは、 100 kg/cm 以上である。 50 kg/cm ではセメント・コンクリートの補強効果が得られない。繊維シートによるセメント・コンクリートの補強方法は、補強する相手材に単に巻き付けたり、貼り付けて接着する方法が一般的であるが、適当な張力下で例えば橋脚に巻き付けて接着する方法や、橋梁の下面に接着する方法などもあるが、本発明の繊維シートはいずれの方法にも適用可能である。

また、本発明に係わる耐久性に優れたポリベンザゾール繊維からなる複合材料は一方向強化、擬等方積層、織物積層のいずれの形態が用いられてもよい。また、マトリックス樹脂はエポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂または PPS、PEEK などのスーパーエンブラ、あるいは PE、PP、ポリアミドなどの汎用熱可塑性樹脂など、いずれの樹脂が使用されても良い。

また、本発明におけるセールクロスは、有機顔料を含んでいるポリベンザゾール繊維を一部に含んでいることが重要であり、例えばポリエチレン繊維、パラアラミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維または炭素繊維などのその他の高強度繊維を組み合わせ使用することができる。セールクロスでは、複雑な方向に繊維で補強されている。本発明では、実質的にポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の強度保持率が改善されていることが重要である。

また、得られた高強度繊維ロープは、驚くべきことにその耐光性も向上していることが明らかになったが、その作用は明確には分かっていない。高耐熱性有機顔料の遮光効果により光劣化が緩和されるのか、または、光照射により励起したポリベンザゾール分子を直ちに基底状態に戻すのか、あるいは、酸素分

子との相互作用等により発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させているのか等が推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

また、本発明に係わる防刃チョッキに使用されるポリベンザゾール繊維からなる織物を積層したもので構成される。織物の組織は平組織、綾組織その他通常織物に用いられる組織のいずれを用いても良いが、好ましくは平組織など目づれが起きにくい組織を用いると高い防刃性能を発現させることができる。本発明で使用されるポリベンザゾール繊維の織度は600 d t e x 以下、好ましくは300 d t e x 以下の低織度であると高い防刃性能を得やすい。また、本発明の織物の織り密度は30本/25mm以上、好ましくは50本/25mm以上であることも重要である。密度が低い場合、糸が動きやすいため十分な防刃性能を得ることができない。さらに、織物の目付は100 g / m² 以上であり、好ましくは150 g / m² 以上であると優れた防刃性能を発揮できる。また、本発明で使用する織物はその一部または全面に樹脂をコーティングあるいは含浸しても良い。本発明の防刃チョッキは該織物を積層したものであるが、織物同士を高強度のミシン糸で一体に縫いつけた状態で使用することも可能である。

また、本発明に係わる防弾チョッキはポリベンザゾール繊維からなる織物を積層したもので構成される。織物の組織は平組織、綾組織その他通常織物に用いられる組織のいずれを用いても良いが、好ましくは平組織、綾組織など目づれが起きにくい組織を用いると高い防弾性能を発現させることができる。本発明で使用されるポリベンザゾール繊維の織度は1110 d t e x 以下、好ましくは600 d t e x 以下の低織度であると高い防弾性能を得やすい。また、本発明の織物の織り密度は40本/25mm以下であることも必要である。さらに、織物の目



付は 200 g/m^2 以下であり、好ましくは 150 g/m^2 であると優れた防弾性能を発揮できる。本発明の防弾チョッキは該織物を積層したものであるが、織物同士を高強度のミシン糸で一体に縫いつけた状態で使用することも可能である。

本発明に係るポリベンザゾール繊維の第一の特徴は、有機顔料を含んでいることであり、これにより、温度 80°C 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 85% 以上を達成できる。ここでいう有機顔料は前述のごとく熱分解温度が 200°C 以上であり、鉱酸に溶解するものであり、好ましくはその分子構造中に $-N=$ 及び $/$ 又は $NH-$ を有する顔料である。より好ましくは、ペリノン及び $/$ 又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、またはジオキサジン類である。また、鉱酸とは、メタンスルホン酸またはポリリン酸である。

これらの有機顔料を糸中に含有させる方法としては、特に限定されず、ポリベンザゾールの重合のいずれの段階または重合終了時のポリマードープの段階で含有させることができる。例えば、有機顔料をポリベンザゾールの原料を仕込む際に同時に仕込む方法、段階的または一定昇温速度で温度を上げて反応させている任意の時点で添加する方法、また、重合反応終了時に反応系中に添加し、攪拌混合する方法が好ましい。

水洗後、 50°C 以上、通常 300°C 以下でフィラメントを乾燥することにより有機顔料を固定する。乾燥処理後の引っ張り強度保持率は、有機顔料を含有していないポリベンザゾール繊維に対して 80% 以上を有しており、乾燥処理によるポリマーへの悪影響は少ない。

本発明に係るポリベンザゾール繊維の第二の特徴は、糸中で有機顔料が欠点となって繊維の初期強度が低下することもなく、良好に保持されることである。また、紡糸時の可紡性も

良好であり、糸切れの無い良好な操業性が維持される。これは、添加した顔料が鉍酸に溶解するため、ポリマードープ中でも溶解しているためと推測される。有機顔料含有量が20%を超えるとフィラメント繊維の増加で初期の糸強度が低くなるため好ましくない。

本発明に係るポリベンザゾール繊維の第三の特徴は、耐光性の向上である。通常、ポリベンザゾール繊維は、太陽光に長時間曝されるとその強度が低下することが知られている。例えば、ポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)繊維の場合、キセノン光100時間照射により、その強度は初期強度に対して約15-30%まで低下する。これに対し、本発明の繊維中に高耐熱性有機顔料を含有せしめた繊維では、キセノン光100時間照射後の強度は初期強度に対して50%以上、好ましくは75%以上保持している。

繊維内部における高耐熱性有機顔料の化学的な存在状態あるいはその作用については明確には分かっていない。高耐熱性有機顔料分子がポリベンザゾール繊維中のミクロボイド内に満たされているため、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても外からの水蒸気がポリベンザゾール分子に到達しにくくなり強度低下が起こりにくくなるのか、あるいは、ポリベンザゾール繊維中に残留している鉍酸が水分により解離して放出した水素イオンを有機顔料が捕捉して系内を中性化することにより強度低下を抑制しているのか、あるいは、発達した共役系を有する高耐熱性有機顔料が繊維中で何らかの理由で発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させているのか等が推定される。

耐光性についても同様のことが言える。高耐熱性有機顔料の機能は、遮光効果により光照射が緩和されるのか、または、光照射により励起したポリベンザゾール分子を直ちに基底状態

に戻すのか、あるいは、酸素分子との相互作用等により発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させているのか等が推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

発明を実施するための最良の形態

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

実施例における測定方法は以下のとおりである。

(高温かつ高湿度下での強度の評価)

高温かつ高湿度下における強度低下の評価は、直径10cmの紙管に繊維を巻き付けた状態で恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、サンプルを取り出し、室温にて引張試験を実施、処理前の強度に対する処理後の強度保持率で評価を行った。なお、高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、80℃、相対湿度80%の条件下にて700時間処理を実施した。

(糸強度測定)

強度保持率は、高温高湿度保管前後の引張強度を測定し、高温高湿度保管試験後の引張強度を高温高湿度保管試験前の引張強度で除して求めた。なお、引張強度の測定は、JIS-L1013に準じて引張試験機（島津製作所製、型式AG-50KNG）を用いて測定した。

(金属濃度測定)

フィラメント中の残留リン濃度は、試料をペレット状に固めて蛍光X線測定装置（フィリップスPW1404/DY685）を用いて測定し、ナトリウム濃度は中性子活性化分析法で

測定した。

(光暴露試験)

水冷キセノンアーク式ウェザーメーター（アトラス社製、形式 C i 3 5 A）を使用し、金属フレームにフィルムを固定して装置にセットし、内側フィルターガラスに石英、外側フィルターガラスにボロシリケート、タイプ S を使用し、放射照度：0.35 W/m² (at 340 nm)、ブラックパネル温度：60℃ ± 3℃、試験槽内湿度：50% ± 5% で 100 時間連続照射を行った。

(フェルト材料の高温耐摩耗性の評価方法)

高温耐摩耗試験機を使用し、500℃に加熱した摩擦子を300 g/cm²の荷重下で試料に接触させた状態で試料を300 rpmで回転させる磨耗処理を実施した。なお、磨耗試験開始直前に試料を10秒間純水に浸漬させた後磨耗処理を開始し、その後磨耗処理に供した時間が5時間経過毎に試料を一度取り出して純水中に10秒間浸漬して再度磨耗処理を開始することを繰り返し、合計20時間磨耗処理を実施した。耐摩耗性の評価は20時間の磨耗処理後の重量減少量で評価した。

(織編物強度測定)

強度保持率は、高温高湿保管後前後の引張強度を測定し、高温高湿保管試験後の引張強度を高温高湿保管試験前の引張強度で除して求めた。織物引張強度の測定は、J I S - L 1 0 9 6 に準じ、また、編物引張強度の測定は、J I S - L 1 0 1 8 に準じて、引張試験機（島津製作所製、型式 A G - 5 0 K N G）を用いて測定した。

(強度の測定方法)

セールクロスの強度測定は、J I S L 1 0 9 6 に準じて試料幅 2.5 cm で行った。

紡糸：フィラメント径が 11.5 μm、1.5 デニールにな

るような条件で紡糸を行った。紡糸温度 175℃で孔径 180 μ m、孔数 166 のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第 1 洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第 1 洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は 30 cm とした。60℃の空气中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を 200 m/分とし、紡糸延伸倍率を 30 とした。ポリベンザゾール繊維中の残留リン酸濃度が 6000 ppm 以下になるまで水洗した。さらに、1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和した後 30 秒間水洗後、200℃で 3 分間乾燥して、糸を糸管に巻き取った。

(実施例 1)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 12.2% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃で 20 時間、150℃で 5 時間、170℃で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 3.0 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg に 29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験(80℃、80RH%)および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして得られた固有粘度 2.9 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg にビスベンズイミダゾ[2, 1-b:2', 1'-i]ベン

ゾ [1 m n] [3 , 8] フェナントロリンー 8 , 1 7 - ジオン
1 5 . 2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により
紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験
(8 0 ℃、8 0 R H %) および光暴露試験を行った結果を表 1
に示す。

(実施例 3)

実施例 1 と同様にして得られた固有年度 2 9 d L / g のポリ
(p - フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2 . 0 k
g に 9 , 1 9 - ジクロロー 5 , 1 5 - ジエチルー 5 , 1 5 - ジ
ヒドロジインドロ [2 , 3 - c : 2 ' , 3 ' - n] トリフ
ェノジオキサジン 1 5 . 2 g を添加して攪拌混合した。その後、
前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温
高湿度保管試験 (8 0 ℃、8 0 R H %) および光暴露試験を行
った結果を表 1 に示す。

(実施例 4)

窒素気流下、4 , 6 - ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 3 3
4 . 5 g , テレフタル酸 2 6 0 . 8 g , ビスベンズイミダゾ [2 ,
1 - b : 2 ' , 1 ' - i] ベンゾ [1 m n] [3 , 8] フェナン
トロリンー 8 , 1 7 - ジオン 1 9 . 4 g , 1 2 2 % ポリリン酸
2 0 7 8 . 2 g を 6 0 ℃ で 3 0 分間攪拌した後、ゆっくりと昇
温して 1 3 5 ℃ で 2 0 時間、1 5 0 ℃ で 5 時間、1 7 0 ℃ で 2
0 時間反応せしめた。3 0 ℃ のメタンスルホン酸溶液で測定し
た固有粘度が 2 6 d L / g のポリパラフェニレンベンゾビス
オキサゾールのポリマー ドープを前述の方法により紡糸した。
このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験 (8 0 ℃、8
0 R H %) および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

(実施例 5)

窒素気流下、4 , 6 - ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 3 3
4 . 5 g , テレフタル酸 2 6 0 . 8 g , 2 9 H , 3 1 H - フタ

ロシアニネート（２－）－N 2 9 , N 3 0 , N 3 1 , N 3 2 銅
1 9 . 4 g , 1 2 2 % ポリリン酸 2 0 7 8 . 2 を 6 0 ℃ で 3 0
分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 1 3 5 ℃ で 2 0 時間、 1
5 0 ℃ で 5 時間、 1 7 0 ℃ で 2 0 時間反応せしめた。 3 0 ℃ の
メタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2 8 d L / g の
ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードー
プを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の
高温高湿度保管試験（ 8 0 ℃ 、 8 0 R H % ） および光暴露試験
を行った結果を表 1 に示す。

（実施例 6）

窒素気流下、 4 , 6 - ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 3 3
4 . 5 g , テレフタル酸 2 6 0 . 8 g , フタロシアニングリー
ン 1 9 . 4 g , 1 2 2 % ポリリン酸 2 0 7 8 . 2 g を 6 0 ℃ で
3 0 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 1 3 5 ℃ で 2 0 時間、
1 5 0 ℃ で 5 時間、 1 7 0 ℃ で 2 0 時間反応せしめた。 3 0 ℃
のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2 8 d L / g
のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマード
ープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸
の高温高湿度保管試験（ 8 0 ℃ 、 8 0 R H % ） および光暴露試
験を行った結果を表 1 に示す。

（実施例 7）

窒素気流下、 4 , 6 - ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 3 3
4 . 5 g , テレフタル酸 2 6 0 . 8 g , 5 , 1 2 - ジヒドロ
2 , 9 - ジメチルキノ [2 , 3 - b] アクリジン - 7 , 1 4 -
ジオン 1 9 . 4 g , 1 2 2 % ポリリン酸 2 0 7 8 . 2 g を 6 0 ℃
で 3 0 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 1 3 5 ℃ で 2 0 時
間、 1 5 0 ℃ で 5 時間、 1 7 0 ℃ で 2 0 時間反応せしめた。 3
0 ℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2 4 d L
/ g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマ

ードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80RH%）および光暴露試験を行った結果を表1に示す。

（実施例8）

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g,テレフタル酸260.8g,ビスベンズイミダゾ[2,1-b:1'-j]ベンゾ[1mn][3,8]フェナントロリン-6,9-ジオン19.4g,122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80RH%）および光暴露試験を行った結果を表1に示す。

（実施例9）

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g,テレフタル酸260.8g,2,9-ビス(p-メトキシベンジル)アントラ[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']ジイソキノリン-1,3,8,10(2H,9H)-テトロン19.4g,122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80RH%）および光暴露試験を行った結果を表1に示す。

（実施例10）

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 5, 12-ジヒドロキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン 19.4 g, 122%ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2.6 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80RH%）および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

（実施例 11）

窒素気流下、122%ポリリン酸 2165.5 g 中に 4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 252.7 g を添加して 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 120℃ で 3.5 時間、135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸 5.6 g と 29H, 31H-フタロシアニネート（2-）-N29, N30, N31, N32 銅 19.2 g を 116%ポリリン酸 74.4 g に添加した分散液を加えた後、170℃ で 5 時間、200℃ で 10 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2.6 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80RH%）および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

（実施例 12）

窒素気流下、122%ポリリン酸 2165.5 g 中に 4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル

酸 2 5 2 . 7 g を添加して 6 0 °C で 3 0 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 1 2 0 °C で 3 . 5 時間、1 3 5 °C で 2 0 時間、1 5 0 °C で 5 時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸 5 . 6 g とビスベンズイミダゾ [2 , 1 - b : 2 ' , 1 ' - i] ベンゾ [1 m n] [3 , 8] フェナントロリン - 8 , 1 7 - ジオン 1 9 . 2 g を 1 1 6 % ポリリン酸 7 4 . 4 g に添加した分散液を加えた後、1 7 0 °C で 5 時間、2 0 0 °C で 1 0 時間反応せしめた。3 0 °C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2 8 d L / g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験 (8 0 °C 、 8 0 R H %) および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

(実施例 1 3)

窒素気流下、1 2 2 % ポリリン酸 2 1 6 5 . 5 g 中に 2 , 4 - ジアミノレゾルシノール塩酸塩 3 3 4 . 5 g , テレフタル酸 2 5 2 . 7 g を添加して 6 0 °C で 3 0 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 1 2 0 °C で 3 . 5 時間、1 3 5 °C で 2 0 時間、1 5 0 °C で 5 時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸 5 . 6 g の 1 1 6 % ポリリン酸 7 4 . 4 g 中への分散液と 3 , 3 ' - [(2 - メチル - 1 , 3 - フェニレン) ジイミノ] ビス [4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロ - 1 H - イソインドール - 1 - オン] 1 9 . 2 g の 1 1 6 % ポリリン酸 7 6 . 8 g の分散液を添加した後、1 7 0 °C で 5 時間、2 0 0 °C で 1 0 時間反応せしめた。3 0 °C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2 7 d L / g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験 (8 0 °C 、 8 0 R H %) および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

(実施例 14)

窒素気流下、2,4-ジアミノレゾルシノール塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 8,16-ピランスレンジオン 19.4 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 26 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験 (80℃、80 RH%) および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

(実施例 15)

窒素気流下、122% ポリリン酸 2165.5 g 中に 2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンジチオール二塩酸塩 384.9 g, テレフタル酸 252.7 g を添加して 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 120℃ で 3.5 時間、135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸 5.6 g と 29H, 31H-フタロシアニネート (2-) -N29, N30, N31, N32 銅 22.0 g を 116% ポリリン酸 74.4 g に添加した分散液を加えた後、170℃ で 5 時間、200℃ で 5 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 26 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスチアゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験 (80℃、80 RH%) および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

(実施例 16)

窒素気流下、116% ポリリン酸 787.0 g と五酸化二リン 263 g から調整したポリリン酸中に 3-アミノ-4-ヒ

ドロキシ安息香酸 300.0 g および 29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32 銅 12.1 g を添加して 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 120℃ で 3.5 時間、135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 5 時間、200℃ で 5 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 12 dL/g のポリベンゾオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験(80℃、80RH%)および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

(実施例 17)

窒素気流下、116%ポリリン酸 787.0 g と五酸化ニリン 263 g から調整したポリリン酸中に 3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸 300.0 g およびフタロシアニングリーン 12.1 g を添加して 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 120℃ で 3.5 時間、135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 5 時間、200℃ で 5 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 11 dL/g のポリベンゾオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験(80℃、80RH%)および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

(実施例 18)

窒素気流下、116%ポリリン酸 787.0 g と五酸化ニリン 263 g から調整したポリリン酸中に 3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸 300.0 g およびビスベンズイミダゾ[2, 1-b:2', 1'-i]ベンゾ[1mn][3, 8]フェナントロリン-8, 17-ジオン 12.1 g を添加して 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 120℃ で 3.5 時間、

135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で5時間、200℃で5時間反応せしめた。30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が10 dL/gのポリベンゾオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験(80℃、80RH%)および光暴露試験を行った結果を表1に示す。

(実施例19)

窒素気流下、116%ポリリン酸787.0gと五酸化ニリン263gから調整したポリリン酸中に3,4-ジアミノ安息香酸二塩酸塩440.9gおよびビスベンズイミダゾ[2,1-b:2',1'-i]ベンゾ[1mn][3,8]フェナントロリン-8,17-ジオン8.1gを添加して60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で3.5時間、135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で5時間、200℃で5時間反応せしめた。30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が9 dL/gのポリベンゾイミダゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験(80℃、80RH%)および光暴露試験を行った結果を表1に示す。

(比較例1)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgを用いて、前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験(80℃、80RH%)および光暴露試験を行った結果を

表 1 に示す。

(比較例 2)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 33
4.5 g, テレフタル酸 260.8 g, サフラニン 19.4 g、
122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌し
た後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5
時間、170℃ で 20 時間反応せしめたところ、黒色で曳糸性
の無いゴム状の塊になってしまい、紡糸できなかった。

(比較例 3)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 33
4.5 g, テレフタル酸 260.8 g, アニリンブラック 19.
4 g、122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間
攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、15
0℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめたところ、黒色
で曳糸性の無いゴム状の塊になってしまい、紡糸できなかった。

(比較例 4)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 33
4.5 g, テレフタル酸 260.8 g, ビスベンズイミダゾ[2,
1-b:2', 1'-i]ベンゾ[1mn][3, 8]フェナン
トロリン-8, 17-ジオン 50.4 g, 122% ポリリン酸
2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇
温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 2
0 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定し
た固有粘度が 26 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビス
オキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸を試
みたが、紡糸ノズル直下での糸切れが頻発したため、紡糸でき
なかった。

(比較例 5)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 33

4.5 g, テレフタル酸 260.8 g, ビスベンズイミダゾ[2, 1-b:2', 1'-i]ベンゾ[1, m, n][3, 8]フェナントロリン-8, 17-ジオン 3.4 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 26 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80 RH%）および光暴露試験を行った結果を表 1 に示す。

以上の結果を表 1 にまとめる。表 1 より明らかのように、比較例と比べ、実施例のポリベンザゾール繊維は高温高湿度下に暴露した後およびキセノン光に暴露した後の強度保持率が非常に高いことがわかる。

（実施例 20）

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ（p-フェニレンベンゾビスオキサゾール）ドープ 2.0 kg に 29H, 31H-フタロシアニネート（2-）-N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。続いて 30000 デニールのトウに合糸し、20 mm のロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより捲縮を付与し、捲縮を付与したトウをロータリー式のカッターで 44 mm の定長に切断して短繊維を得た。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、

80RH%) および光暴露試験を行った結果を表2に示す。

(実施例21)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgにビスベンズイミダゾ[2,1-b:2',1'-i]ベンゾ[1mn][3,8]フェナントロリン-8,17-ジオン15.2gを添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。続いて30000デニールのトウに合糸し、20mmのロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより撚縮を付与し、撚縮を付与したトウをロータリー式のカッターで44mmの定長に切断して短繊維を得た。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験(80℃、80RH%)および光暴露試験を行った結果を表2に示す。

(実施例22)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgに9,19-ジクロロ-5,15-ジエチル-5,15-ジヒドロジインドロ[2,3-c:2',3'-n]トリフェノジオキサジン15.2gを添加して攪拌混合した。その後、前述の方法

により紡糸した。続いて3000デニールのトウに合糸し、20mmのロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより撚縮を付与し、撚縮を付与したトウをロータリー式のカッターで44mmの定長に切断して短繊維を得た。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80RH%）および光暴露試験を行った結果を表2に示す。

（実施例23）

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸260.8g、5,12-ジヒドロ-2,9-ジメチルキノ[2,3-b]アクリジン-7,14-ジオン19.4g、122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。続いて3000デニールのトウに合糸し、20mmのロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより撚縮を付与し、撚縮を付与したトウをロータリー式のカッターで44mmの定長に切断して短繊維を得た。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80RH%）および光暴露試験を行った結果を表2に示す。

（実施例24）

窒素気流下、122%ポリリン酸2165.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸252.7gを添加して60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で3.5時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸5.6gと29H,31H-フタロ

シアニネート(2-) - N 2 9, N 3 0, N 3 1, N 3 2 銅 1 9. 2 g を 1 1 6 % ポリリン酸 7 4. 4 g に添加した分散液を加えた後、1 7 0 °C で 5 時間、2 0 0 °C で 1 0 時間反応せしめた。3 0 °C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2 6 d L / g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。続いて 3 0 0 0 0 デニールのトウに合糸し、2 0 m m のロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより捲縮を付与し、捲縮を付与したトウをロータリー式のカッターで 4 4 m m の定長に切断して短繊維を得た。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験(8 0 °C、8 0 R H %)および光暴露試験を行った結果を表 2 に示す。

(比較例 6)

窒素気流下、4, 6 - ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 3 3 4. 5 g, テレフタル酸 2 6 0. 8 g, 1 2 2 % ポリリン酸 2 0 7 8. 2 g を 6 0 °C で 3 0 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 1 3 5 °C で 2 0 時間、1 5 0 °C で 5 時間、1 7 0 °C で 2 0 時間反応せしめた。得られた 3 0 °C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 3 0 d L / g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ 2. 0 k g を用いて、前述の方法により紡糸した。続いて 3 0 0 0 0 デニールのトウに合糸し、2 0 m m のロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより捲縮を付与し、捲縮を付与したトウをロータリー式のカッターで 4 4 m m の定長に切断して短繊維を得た。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験(8 0 °C、8 0 R H %)および光暴露試験を行った結果を表 2 に示す。

以上の結果を表 2 にまとめる。表 2 より明らかなように、比較例と比べ、実施例のポリベンザゾール短繊維は、高温湿度下に暴露した後の強度保持率および光曝露した後の強度保

持率が非常に高いことがわかる。

(実施例 25)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122%ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg に 29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。得られたポリベンザソール繊維より、カット長 51 mm のステープルファイバーを製作し、撚り係数 3.5 に設定し、綿番手で 20 Ne の紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は 9.5 cN/dtex であった。続いて、得られた紡績糸の高温高湿保管試験(80℃、80RH%)を行った結果、強度保持率は 74% であった。さらに、光暴露試験を行った結果、強度保持率は 41% であった。

(比較例 7)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122%ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg を用いて、前述の方法により紡糸した。得られたポリベンザソール繊維より、カット長 51 mm のステープルファイバーを製作し、撚り係数 3.5 に設定し、綿番手で 20 Ne の紡績糸を製作した。得られた紡

績糸の引張強度は 9.3 cN/dtex であった。続いて、得られた紡績糸の高温高湿保管試験 (80°C 、 $80 \text{ RH}\%$) を行った結果、強度保持率は 63% であった。さらに、光暴露試験を行った結果、強度保持率は 19% であった。

以上の結果から、比較例 7 と比べ、実施例 25 のポリベンザゾール繊維からなる紡績糸は高温高湿度下に暴露した後の強度保持率および光暴露した後の強度保持率が非常に高いことがわかる。

(実施例 26)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g 、テレフタル酸 260.8 g 、 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60°C で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135°C で 20 時間、 150°C で 5 時間、 170°C で 20 時間反応せしめた。得られた 30°C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg に 29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験 (80°C 、 $80 \text{ RH}\%$) および光暴露試験を行った結果を表 3 に示す。

得られた糸を 30000 デニールのトウに合糸し、 20 mm のロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより撓縮を付与した。続いて撓縮を付与したトウをロータリー式のカッターで 44 mm の定長に切断して短繊維(ステープル)を得た。得られたステープルをオープナーにより開綿後ローラーカードにより目付 200 g/m^2 のウェブを作製し、得られたウェブを積層しニードルパンチングによって厚み 10.0 mm 、目付 2600 g/m^2 のフェルトを得た。得られたフェルトの高

温耐磨耗性を評価した結果、磨耗による重量減少量は 3.1 mg/cm^2 であった。

(実施例 27)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 33.4 g, テレフタル酸 260.8 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60°C で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135°C で 20 時間、 150°C で 5 時間、 170°C で 20 時間反応せしめた。得られた 30°C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2.9 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg にビスベンズイミダゾ[2,1-b:2',1'-i]ベンゾ[1,4-b:3,4-b']ピリジン 8,17-ジオン 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験 (80°C 、80 RH%) および光暴露試験を行った結果を表 3 に示す。

得られた糸を実施例 26 と同様に加工して、厚み 10.0 mm 、目付 2500 g/m^2 のフェルトを得た。得られたフェルトの高温耐磨耗性を評価した結果、磨耗による重量減少量は 3.3 mg/cm^2 であった。

(実施例 28)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 33.4 g, テレフタル酸 260.8 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60°C で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135°C で 20 時間、 150°C で 5 時間、 170°C で 20 時間反応せしめた。得られた 30°C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2.9 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg に 9,19-ジクロロ-5,15-ジエチル-5,15-ジヒドロジインドロ[2,3-c:2',3'-n]トリフェノジオキサジン 15.2 g を

添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80RH%）および光暴露試験を行った結果を表3に示す。

得られた糸を実施例26と同様に加工して、厚み9.9mm、目付2500g/m²、のフェルトを得た。得られたフェルトの高温耐磨耗性を評価した結果、磨耗による重量減少量は3.4mg/cm²であった。

（実施例29）

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸260.8g、5,12-ジヒドロ-2,9-ジメチルキノ[2,3-b]アクリジン-7,14-ジオン19.4g、122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験（80℃、80RH%）および光暴露試験を行った結果を表3に示す。

得られた糸を実施例26と同様に加工して、厚み10.3mm、目付2700g/m²のフェルトを得た。得られたフェルトの高温耐磨耗性を評価した結果、磨耗による重量減少量は3.4mg/cm²であった。

（実施例30）

窒素気流下、122%ポリリン酸2165.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸252.7gを添加して60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で3.5時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープ

にテレフタル酸 5.6 g と 29 H, 31 H-フタロシアニネート (2-) - N 29, N 30, N 31, N 32 銅 19.2 g を 116% ポリリン酸 74.4 g に添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめた。30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 26 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験 (80℃、80RH%) および光暴露試験を行った結果を表3に示す。

得られた糸を実施例26と同様に加工して、厚み 10.1 mm、目付 2600 g/m² のフェルトを得た。得られたフェルトの高温耐磨耗性を評価した結果、磨耗による重量減少量は 3.2 mg/cm² であった。

(比較例8)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg を用いて、前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験 (80℃、80RH%) および光暴露試験を行った結果を表3に示す。

得られた糸を実施例26と同様に加工して、厚み 9.8 mm、目付 2500 g/m² のフェルトを得た。得られたフェルトの高温耐磨耗性を評価した結果、磨耗による重量減少量は 4.0 mg/cm² であった。

以上の結果を表3にまとめる。表1より明らかなように、比

較例と比べ、実施例のポリベンザゾール繊維からなるフェルト材料は高温高湿度下での耐磨耗性が非常に良好であることがわかる。

本発明によると、高温かつ高湿度下および光に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなるフェルト材料を提供できるため、アルミニウム、鉄、銅などの金属成形分野やセラミックスの成形分野などにおける高温物を搬送する用途に使用可能であり、その温度範囲、使用用途を問うものではないが、特に300℃以上、さらには400℃以上の高温物を搬送にする場合にその効果を発揮できる。

(実施例31)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgに29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32銅15.2gを添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4150N/3cmであった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験(80℃、80RH%)を行った結果、強

度保持率は81%であった。さらに、光暴露試験を行った結果、強度保持率は38%であった。

(実施例32)

実施例31で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1650N/5cmであった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験(80℃、80RH%)を行った結果、強度保持率は75%であった。さらに、光暴露試験を行った結果、強度保持率は44%であった。

(比較例9)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgを用いて、前述の方法により紡糸した。得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4320N/3cmであった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験(80℃、80RH%)を行った結果、強度保持率は62%であった。さらに、光暴露試験を行った結果、強度保持率は21%であった。

(比較例10)

比較例 9 で得られた紡績糸 20 / 1 Ne を用い、たて方向 68 目 / インチ、よこ方向に 29 目 / インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は 1580 N / 5 cm であった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験 (80℃、80 RH%) を行った結果、強度保持率は 59% であった。さらに、光暴露試験を行った結果、強度保持率は 18% であった。

以上の結果から、比較例 9, 10 と比べ、実施例 31, 32 のポリベンザゾール繊維からなる織編物は高温高湿度下に暴露した後の強度保持率および光暴露した後の強度保持率が非常に高いことがわかる。

(実施例 33)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL / g のポリ (p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg に 29 H, 31 H-フタロシアニネート (2-) -N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。

その後、フィラメント径が 11.5 μm、1.5 デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度 175℃ で孔径 180 μm、孔数 166 のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第 1 洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第 1 洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は 30 cm とした。60℃ の空気中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を 200 m / 分とし、紡糸延伸

倍率を30とした。ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度が6000 ppm以下になるまで水洗した。さらに、1% NaOH水溶液で10秒間中和した後30秒間水洗後、200℃で3分間乾燥して、糸を糸管に巻き取った。

得られたポリベンザソール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃であり、得られたディップコードの強力は、655Nであった。このディップコードの高温、高湿度下での強度保持率は76%と優れていた。

(比較例11)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸260.8g、122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間撹拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサソール)ドープ2.0kgを用いて、前述の方法により紡糸した。

得られたポリベンザソール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理

液はRFL液であり、処理温度は235℃であり、得られたディップコードの強力は、662Nであった。このディップコードの高温、高湿度下での強度保持率は59%と実施例3と比較して劣っていた。

(実施例34)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgに29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32銅15.2gを添加して攪拌混合した。

その後、フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径180μm、孔数166のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。アギャップ長は30cmとした。60℃の空气中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を200m/分とし、紡糸延伸倍率を30とした。ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度が6000ppm以下になるまで水洗した。さらに、1%NaOH水溶液で10秒間中和した後30秒間水洗後、200℃で3分間乾燥して、糸を糸管に巻き取った。

得られたポリベンザソール繊維12本を、1mあたり20回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合



撚糸を得た。得られた合撚糸を使用して、たて、よこ各方向に17本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、 485 g/m^2 であった。たて糸方向の引っ張り強度は、 620 kg/cm であった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定した結果、強度保持率は、それぞれ82%、65%と優れていた。

(比較例12)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgを用いて、前述の方法により紡糸した。

得られたポリベンザソール繊維12本を、1mあたり20回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸を使用して、たて、よこ各方向に17本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、 490 g/m^2 であった。たて糸方向の引っ張り強度は、 637 kg/cm であった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定した結果、強度保持率は、それぞれ65%、48%と実施例34と比較して劣っていた。

(実施例35)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温

して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ（p-フェニレンベンゾビスオキサゾール）ドープ 2.0 kg に 29H, 31H-フタロシアニネート（2-）-N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。

その後、フィラメント径が 11.5 μm、1.5 デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度 175℃ で孔径 180 μm、孔数 166 のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第 1 洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第 1 洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は 30 cm とした。60℃ の空气中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を 200 m/分とし、紡糸延伸倍率を 30 とした。ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が 6000 ppm 以下になるまで水洗した。さらに、1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和した後 30 秒間水洗後、200℃ で 3 分間乾燥して、糸を糸管に巻き取った。

得られたポリベンザゾール繊維 12 本を、1 m あたり 20 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸を 16 本使用して 16 打ちの組み紐とし、その後エポキシ樹脂を組み紐に含浸硬化させ、樹脂量が 16% の直径 2 mm のロッドを作製した。得られたロッドを高温、高湿度下による強度低下を測定した結果、強度保持率は、86% と優れていた。

（比較例 13）

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122% ポリリン酸 2

078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ（p-フェニレンベンゾビスオキサゾール）ドープ 2.0 kg を用いて、前述の方法により製糸した。

得られたポリベンザゾール繊維 12 本を、1 m あたり 20 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸を 16 本使用して 16 打ちの組み紐とし、その後エポキシ樹脂を組み紐に含浸硬化させ、樹脂量が 16% の直径 2 mm のロッドを作製した。得られたロッドを高温、高湿度下による強度低下を測定した結果、強度保持率は 72% と実施例 35 と比較して劣っていた。

（実施例 36）

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ（p-フェニレンベンゾビスオキサゾール）ドープ 2.0 kg に 29H, 31H-フタロシアニネート（2-）-N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。

その後、フィラメント径が 11.5 μm、1.5 デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度 175℃ で孔径 180 μm、孔数 166 のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第 1 洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第 1 洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされる

ようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は30 cmとした。60℃の空气中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を200 m/分とし、紡糸延伸倍率を30とした。ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が6000 ppm以下になるまで水洗した。さらに、1% NaOH水溶液で10秒間中和した後30秒間水洗後、200℃で3分間乾燥して、糸を糸管に巻き取った。

こうして得られた糸を前述の方法を用いて耐久性の評価を実施したところ、光暴露試験では83%、高温高湿下の保管試験では90%の強度保持率を示した。

(比較例14)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5 g, テレフタル酸260.8 g, 122%ポリリン酸2078.2 gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0 kgを用いて、前述の方法により紡糸した。

こうして得られた糸を前述の方法を用いて耐久性の評価を実施したところ、光暴露試験では75%、高温高湿下の保管試験では37%と実施例36と比較して劣った結果となった。

(実施例37)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5 g, テレフタル酸260.8 g, 122%ポリリン酸2078.2 gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリ(p-フェニレンベン

ゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg に 29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。

得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール 1500 の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに 1 インチあたり 5 本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ 12 ミクロンの 2 軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、320 g/m² であった。得られたセールクロス、補強繊維が 5 本含まれるように幅 2.5 cm、長さ 50 cm の大きさに切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表 4 に示す。

(実施例 38)

実施例 37 と同様にして得られた固有年度 29 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg にビスベンズイミダゾ[2, 1-b:2', 1'-i]ベンゾ[1, m, n][3, 8]フェナントロリン-8, 17-ジオン 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。

得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール 1500 の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに 1 インチあたり 5 本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ 12 ミクロンの 2 軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、320 g/m² であった。得られたセールクロス、補強繊維が 5 本含まれるように幅 2.5 cm、長さ 50 cm の大きさに

切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表 4 に示す。

(実施例 39)

実施例 37 と同様にして得られた固有年度 29 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ 2.0 kg に 9, 19-ジクロロ-5, 15-ジエチル-5, 15-ジヒドロジインドロ[2, 3-c:2', 3'-n]トリフェノジオキサジン 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。

得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール 1500 の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに 1 インチあたり 5 本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ 12 ミクロンの 2 軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、320 g/m² であった。得られたセールクロス、補強繊維が 5 本含まれるように幅 2.5 cm、長さ 50 cm の大きさに切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表 4 に示す。

(実施例 40)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジメチルキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン 19.4 g, 12.2% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 24 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。

得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール1500の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、 320 g/m^2 であった。得られたセールクロス、補強繊維が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表4に示す。

(比較例15)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸260.8g、122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgを用いて、前述の方法により紡糸した。

得られた顔料を含むポリベンザゾール繊維を合糸し、総デニール1500の糸条として、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスの重量は、 320 g/m^2 であった。得られたセールクロス、補強繊維が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温高湿度暴露及び光暴露試験を実施した。結果を表4に示す。

表 4 より明らかなように、比較例 15 と比べ、実施例 37 ～ 40 のポリベンザソール繊維を含むセールクロスは高温高湿度下に暴露あるいは光暴露した後の強度保持率が非常に高いことがわかる。

(実施例 41)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノールニ塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサソール) ドープ 2.0 kg に 29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。得られた糸の高温高湿度保管後の強度保持率は 90% であった。得られたポリベンザソール繊維 12 本を、1 m あたり 80 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸 8 本を通常の装置を用いて編組することで 8 打ち構造のロープを製造した。得られた製品の高温高湿度保管後の強度保持率は 81% であり、原材料として使用したポリベンザソール繊維の強度保持率と比較して、9% 低下しただけであった。また得られたロープの光暴露試験を実施した結果、100 時間照射後の強度保持率は、80% と良好であった。

(実施例 42)

実施例 41 と同様にして得られた固有年度 29 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサソール) ドープ 2.0 kg にビスベンズイミダゾ[2, 1-b:2', 1'-i]ベンゾ[1, m-n][3, 8]フェナントロリン-8, 17-ジオ

ン 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。得られた糸の高温高湿度保管試験後の強度保持率は 86 % であった。

得られたポリベンザソール繊維 12 本を、1 m あたり 80 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸 8 本を通常の装置を用いて編組することで 8 打ち構造のロープを製造した。得られた製品の高温高湿度保管後の強度保持率は 76 % であり、原材料として使用したポリベンザソール繊維の強度保持率と比較して、10 % 低下しただけであった。

(実施例 43)

実施例 41 と同様にして得られた固有年度 29 d L / g のポリ (p-フェニレンベンゾビスオキサソール) ドープ 2.0 kg に 9, 19-ジクロロ-5, 15-ジエチル-5, 15-ジヒドロジインドロ [2, 3-c : 2', 3'-n] トリフエノジオキサジン 15.2 g を添加して攪拌混合した。その後、前述の方法により紡糸した。得られた糸の高温高湿度保管後の強度保持率は 85 % であった。

得られたポリベンザソール繊維 12 本を、1 m あたり 80 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸 8 本を通常の装置を用いて編組することで 8 打ち構造のロープを製造した。得られた製品の高温高湿度保管後の強度保持率は 73 % であり、原材料として使用したポリベンザソール繊維の強度保持率と比較して、12 % 低下しただけであった。

(実施例 44)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジメチルキノ [2, 3-b] アクリジン-7, 14-

ジオン 19.4 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 24 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのポリマードープを前述の方法により紡糸した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管後の強度保持率は 85% であった。

得られたポリベンザゾール繊維 12 本を、1 m あたり 80 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸 8 本を通常の装置を用いて編組することで 8 打ち構造のロープを製造した。得られた製品の高温高湿度保管後の強度保持率は 76% であり、原材料として使用したポリベンザゾール繊維の強度保持率と比較して、9% 低下しただけであった。

(比較例 16)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122% ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ 2.0 kg を用いて、前述の方法により紡糸した。得られた糸の高温高湿度保管後の強度保持率は 75% であった。

得られたポリベンザゾール繊維 12 本を、1 m あたり 80 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸 8 本を通常の装置を用いて編組することで 8 打ち構造のロープを製造した。得られた製品の高温高湿度保管後の強度保持率は 50% であり、原材料として使用し

たポリベンザゾール繊維の強度保持率（75％）と比較するとその差は25％と非常に大きく、実施例と比較して、ロープ製造工程におけるダメージにより耐久性が著しく低下していることがわかった。また得られたロープの光暴露試験を実施した結果、100時間照射後の強度保持率は、58％であり実施例41と比較して大きく劣っていた。

以上の結果を表5にまとめる。表5より明らかなように、比較例16と比べ、実施例41～44のポリベンザゾール繊維からなる高強度繊維ロープは高温高湿度下に暴露した後の強度保持率が非常に高いことがわかる。

（実施例45）

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 12.2%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgに29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32銅15.2gを添加して攪拌混合した。

その後、フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径180μm、孔数166のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は30cmとした。60℃の空気中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を200m/分とし、紡糸延伸倍率を30とした。



ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度が6000ppm以下になるまで水洗した。さらに、1%NaOH水溶液で10秒間中和した後30秒間水洗後、200℃で3分間乾燥して、糸を糸管に巻き取った。

得られたポリベンザソール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/25mmの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、136g/m²であった。たて糸方向の引っ張り強度は、2670N/3cmであった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定した結果、強度保持率は、それぞれ81%、64%と優れていた。

(比較例17)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgを用いて、前述の方法により紡糸した。

得られたポリベンザソール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/25mmの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、138g/m²であった。たて糸方向の引っ張り強度は、2810N/3cmであった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定した結果、強度保持率は、それぞれ63%、47%と実施例45と比較して劣っていた。

(実施例46)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122%ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg に 29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32 銅 15.2 g を添加して攪拌混合した。

その後、フィラメント径が 11.5 μm、1.5 デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度 175℃ で孔径 180 μm、孔数 1.66 のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は 30 cm とした。60℃ の空気中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を 200 m/分とし、紡糸延伸倍率を 30 とした。ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が 6000 ppm 以下になるまで水洗した。さらに、1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和した後 30 秒間水洗後、200℃ で 3 分間乾燥して、糸を糸管に巻き取った。

得られたポリベンザゾール繊維 2 本を、撚りが加わらないように合わせ太さ 555 d t e x のヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に 30 本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、135 g/m² であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5700 N/3 cm であった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定し

た結果、強度保持率は、それぞれ 81%、64%と優れていた。

(比較例 18)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノールニ塩酸塩 334.5 g, テレフタル酸 260.8 g, 122%ポリリン酸 2078.2 g を 60℃ で 30 分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135℃ で 20 時間、150℃ で 5 時間、170℃ で 20 時間反応せしめた。得られた 30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ 2.0 kg を用いて、前述の方法により紡糸した。

得られたポリベンザソール繊維 2 本を、撚りが加わらないように合わせ太さ 555 d t e x のヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に 30 本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、133 g/m²であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5740 N/3 cm であった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定した結果、強度保持率は、それぞれ 63%、47%と実施例 46 と比較して劣っていた。

表 1

	繊維中 リン濃度 ppm	繊維中 ナトリウム濃度 ppm	Na/P (モル比)	繊維 初期強度 GPa	80°C80RH700時間 暴露後		キセノン光100時間 暴露後	
					強度 GPa	保持率 %	強度 GPa	保持率 %
実施例1	4010	2351	0.79	5.6	5.0	90	4.6	83
実施例2	3603	2942	1.10	5.8	5.0	86	4.8	82
実施例3	3503	2626	1.01	5.5	4.7	85	4.4	80
実施例4	3524	3060	1.17	5.5	4.8	88	4.5	81
実施例5	4283	2702	0.85	5.6	5.1	91	4.6	82
実施例6	4365	2430	0.75	5.8	5.2	89	4.6	80
実施例7	4523	3256	0.97	5.5	4.7	85	4.2	77
実施例8	3289	2685	1.10	5.8	5.0	86	4.6	80
実施例9	3343	2456	0.99	5.8	4.9	85	4.6	80
実施例10	4400	3266	1.00	5.6	4.8	85	4.3	76
実施例11	4114	2596	0.85	5.6	5.0	89	4.5	81
実施例12	3488	2641	1.02	5.8	5.0	87	4.8	82
実施例13	4154	3176	1.03	5.6	4.6	83	4.4	78
実施例14	3276	2967	1.22	5.6	4.5	80	4.6	82
実施例15	3246	2361	0.98	4.7	4.3	92	4.2	89
実施例16	3155	2365	1.01	3.0	2.5	84	2.5	82
実施例17	3339	2528	1.02	2.8	2.3	83	2.3	81
実施例18	3684	3227	1.18	2.9	2.5	85	2.3	80
実施例19	3903	2520	0.87	2.8	2.5	91	2.3	81
比較例1	3402	3055	1.21	6.0	4.5	75	2.2	37
比較例2	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例4	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例5	3285	2536	1.04	5.8	4.5	77	3.0	51

表 2

	繊維中 リン濃度 ppm	繊維中 ナトリウム濃度 ppm	Na/P (モル比)	繊維 初期強度 GPa	80°C80RH700時間 暴露後		キセノン光100時間 暴露後	
					強度 GPa	保持率 %	強度 GPa	保持率 %
実施例20	4010	2351	0.79	5.6	5.0	90	4.6	83
実施例21	3603	2942	1.10	5.8	5.0	86	4.8	82
実施例22	3503	2626	1.01	5.5	4.7	85	4.4	80
実施例23	4523	3256	0.97	5.5	4.7	85	4.2	77
実施例24	4114	2596	0.85	5.6	5.0	89	4.5	81
比較例6	3402	3055	1.21	6.0	4.5	75	2.2	37

表 3

	繊維中 リン濃度 ppm	繊維中 ナトリウム濃度 ppm	Na/P (モル比)	繊維 初期強度 GPa	80°C80RH700時間 暴露後		キセノン光100時間 暴露後		高温耐磨耗 性 (フェルト) 重量減少量 mg/cm ²
					強度 GPa	保持率 %	強度 GPa	保持率 %	
実施例26	4010	2351	0.79	5.6	5.0	90	4.6	83	3.1
実施例27	3603	2942	1.10	5.8	5.0	86	4.8	82	3.3
実施例28	3503	2626	1.01	5.5	4.7	85	4.4	80	3.4
実施例29	4523	3256	0.97	5.5	4.7	85	4.2	77	3.4
実施例30	4114	2596	0.85	5.6	5.0	89	4.5	81	3.2
比較例8	3402	3055	1.21	6.0	4.5	75	2.2	37	4.0

表 4

	繊維中 リン濃度 ppm	繊維中 ナトリウム濃度 ppm	Na/P (モル比)	高温高湿度暴露試験			光暴露試験		
				初期強度 kgf/3cm	処理後強度 kgf/3cm	強度保持率 %	初期強度 kgf/3cm	処理後強度 kgf/3cm	強度保持率 %
実施例37	4010	2351	0.79	282	248.0	88	282	217	77
実施例38	3603	2942	1.10	287	285.0	82	287	207	72
実施例39	3503	2626	1.01	274	222.0	81	274	192	70
実施例40	4523	3256	0.97	270	221.0	81	270	192	71
比較例15	3402	3055	1.21	290	194.0	64	290	163	47

表 5

	繊維中 リン濃度 ppm	繊維中 ナトリウム濃度 ppm	Na/P (モル比)	繊維物性			ロープ物性		
				初期強度 GPa	処理後強度 GPa	強度保持率 %	初期強度 kgf	処理後強度 kgf	強度保持率 %
実施例41	4010	2351	0.79	5.6	5.0	90	634	514	81
実施例42	3603	2942	1.10	5.8	5.0	86	627	477	76
実施例43	3503	2626	1.01	5.5	4.7	85	610	445	73
実施例44	4523	3256	0.97	5.5	4.7	85	603	458	76
比較例16	3402	3055	1.21	6.0	4.5	75	648	324	50

産業上の利用可能性

本発明によると、高温高湿度条件および光照射下において高い耐久性を有するポリベンザゾール繊維を提供することを可能とし、その利用分野を飛躍的に拡大することができ、産業界に大きく寄与するものである。

請 求 の 範 囲

1. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 85% 以上あること特徴とするポリベンザゾール繊維。
2. キセノン光 100 時間暴露後の強度保持率が 50% 以上あること特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール繊維。
3. 熱分解温度が 200℃ 以上の高耐熱性であり鉍酸に溶解する有機顔料を繊維中に含んでいることを特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール繊維。
4. 繊維中に含有される有機顔料がその分子構造中に $-N=$ 及び $/$ 又は $NH-$ 基を有することを特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール繊維。
5. 繊維中に含有される有機顔料がペリノン及び $/$ 又はペリレン類であることを特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール繊維。
6. 繊維中に含有される有機顔料がフタロシアニン類であることを特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール繊維。
7. 繊維中に含有される有機顔料がキナクリドン類であることを特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール繊維。
8. 繊維中に含有される有機顔料がジオキサジン類であることを特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール繊維。
9. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 85% 以上であることを特徴とするポリベンザゾール短繊維。
10. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 70% 以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする紡績糸。
11. 温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露し

た後の引張強度保持率が70%以上の、撚糸されたポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするゴム補強用コード。

12. 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上であることを特徴とするセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。

13. 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上であることを特徴とするセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製ロッド。

14. 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする複合材料。

15. ポリベンザゾール繊維を含み、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の、ポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の引張強度保持率が80%以上あること特徴とする耐久性に優れるセールクロス。

16. 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が85%以上のポリベンザゾール繊維からなること特徴とする高強度繊維ロープ。

17. 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする防刃チョッキ。

18. 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする防弾チョッキ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F6/74, D02G3/48, D07B5/06, D03D15/00, E04C5/07,
B63H9/06, F41H1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F6/74, D01F6/94, C08L79/04-79/08, D02G3/48, D07B5/06,
D03D15/00, E04C5/07, B63H9/06, F41H1/028

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-27623 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96); Claims; page 3, Par. No. [0018]; examples (Family: none)	1-18
X	JP 11-228820 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims; page 5, Par. No. [0036]; table 2 (Family: none)	1-4, 6, 9-18
A	WO 96/10661 A (THE DOW CHEMICAL CO.), 11 April, 1996 (11.04.96), Abstract & CN 1159836 A & DE 69513844 E & EP 783603 A1 & EP 783603 B & JP 8-170222 A & MX 9702304 A & US 5525638 A	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2003 (21.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08066

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-11311 A (Toyobo Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 2001-172845 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims (Family: none)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08066

<Subject of search>

Claims 1, 2, and 8-18 specify the polybenzazole fiber by means of characteristic values "a tensile strength retention, measured after exposure in an atmosphere of 80°C and 80% relative humidity for 700 hr, of --% or higher" and "a strength retention, measured after exposure to xenon radiation for 100 hr, of 50% or higher", and this definition comprehends an enormous scope. However, only some of claimed polybenzazole fibers are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed therein within the meaning of PCT Article 5.

Therefore, this search has been limited to those supported and disclosed in the description, namely, polybenzazole fibers containing as an organic pigment any of insoluble azo dyes, condensed azo dyes, dye lakes, isoindolinones, dioxazines, perinone and/or perylenes, phthalocyanines and quinacridones.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D01F6/74, D02G3/48, D07B5/06, D03D15/00,
E04C5/07, B63H9/06, F41H1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D01F6/74, D01F6/94, C08L79/04-79/08,
D02G3/48, D07B5/06, D03D15/00,
E04C5/07, B63H9/06, F41H1/028

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-27623 A (東洋紡績株式会社), 1996. 01. 30, 特許請求の範囲 第3頁第【0018】欄 実施例, (ファミリーなし)	1-18
X	JP 11-228820 A (東洋紡績株式会社), 1999. 08. 24, 特許請求の範囲 第5頁第【0036】欄 表2, (ファミリーなし)	1-4, 6, 9-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実



4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 96/10661 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) , 1996. 04. 11, Abstract, &CN 1159836 A &DE 69513844 E &EP 783603 A1 &EP 783603 B &JP 8-170222 A &MX 9702304 A &US 5525638 A	1-18
A	JP 2001-11311 A (東洋紡績株式会社) , 2001. 01. 16, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2001-172845 A (東洋紡績株式会社) , 2001. 06. 26, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-18

〈調査の対象について〉

請求の範囲1、2、8-18「温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が～%以上」、「キセノン光100時暴露後の強度保持率が50%以上」という特性値によりポリベンザゾール繊維を規定していて、この記載は広範な範囲を包含している。しかし、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、またPCT5条の意味において開示されているのは、クレームされたポリベンザゾール繊維のごくわずかな部分にすぎない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている部分、不溶性アゾ染料、縮合アゾ顔料、染色レーキ、イソインドリノン類、ジオキサジン類、ペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類のいずれかを有機顔料として含有するポリベンザゾール繊維について行った。